

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-059480

(43)Date of publication of application : 28.02.2003

(51)Int.Cl.

H01M 2/16

H01M 10/40

(21)Application number : 2001-246887

(71)Applicant : YUASA CORP

(22)Date of filing : 16.08.2001

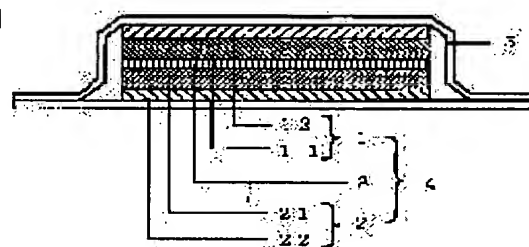
(72)Inventor : NAKAGAWA HIROE
ONDA TOSHIYUKI

(54) SEPARATOR FOR BATTERY AND BATTERY USING IT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a battery using a separator quickly effectively deactivating the battery when battery temperature is abnormally raised and hardly causing deformation of the separator.

SOLUTION: This porous separator is used for the battery comprising a positive electrode 1, a negative electrode 2, an electrolyte, and a separator 3. The separator is composed of a porous substrate sheet and an organic polymer layer having microporous structure, the porous substrate sheet is not dissolved in an electrolyte at a temperature less than at least 135° C, the organic polymer layer is formed in at least a part of the substrate surface comprising the face surface, back surface, and hole inner wall surface of the porous substrate sheet, and a polymer forming the organic polymer layer has a dissolution starting point starting dissolution in the electrolyte in a temperature range of 100-120° C.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

05.07.2007

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-59480

(P2003-59480A)

(43) 公開日 平成15年2月28日 (2003.2.28)

(51) Int.Cl.⁷

H 0 1 M 2/16
10/40

識別記号

F I

H 0 1 M 2/16
10/40

テームコード^{*} (参考)

P 5 H 0 2 1
Z 5 H 0 2 9

審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2001-246887(P2001-246887)

(22) 出願日 平成13年8月16日 (2001.8.16)

(71) 出願人 000006888

株式会社ユアサコーポレーション

大阪府高槻市古曾部町二丁目3番21号

(72) 発明者 中川 裕江

大阪府高槻市古曾部町二丁目3番21号 株

式会社ユアサコーポレーション内

(72) 発明者 温田 敏之

大阪府高槻市古曾部町二丁目3番21号 株

式会社ユアサコーポレーション内

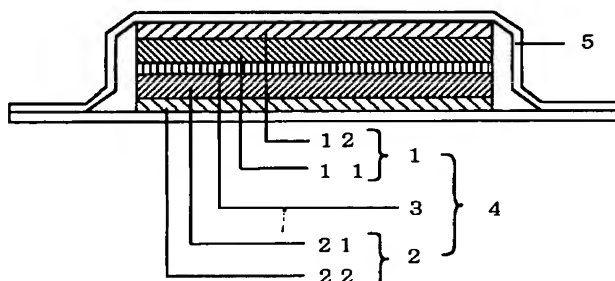
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電池用セパレータおよびそれを用いた電池

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 電池温度が異常に上昇した場合に速やかにかつ効果的に電池を失活させ、セパレータの形状破壊を起こしにくいセパレータを用いた電池を提供する。

【解決手段】 正極1、負極2、電解液及びセパレータ3からなる電池に用いる多孔性の電池用セパレータであって、セパレータは、多孔性基材シートと、微細孔構造を有する有機ポリマー層とからなり、多孔性基材シートは、少なくとも135℃未満の温度において電解液に溶解しないものであり、有機ポリマー層は、多孔性基材シートの表面、裏面及び孔内壁面からなる基材表面の少なくとも一部に形成されており、有機ポリマー層を形成するポリマーは、100℃以上120℃以下の温度範囲に、電解液に対して溶解を開始する溶解開始点を有する電池用セパレータを用いる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 正極、負極、電解液及びセパレータからなる電池に用いる多孔性の電池用セパレータであって、前記セパレータは、多孔性基材シートと、微細孔構造を有する有機ポリマー層とからなり、前記有機ポリマー層は、前記多孔性基材シートの表面、裏面及び孔内壁面からなる基材表面の少なくとも一部に形成されており、前記有機ポリマー層を形成するポリマーは、100℃以上120℃以下の温度範囲に、前記電解液に対して溶解を開始する溶解開始点を有することを特徴とする電池用セパレータ。

【請求項2】 正極、負極、電解液及びセパレータからなる電池に用いる多孔性の電池用セパレータであって、前記セパレータは、多孔性基材シートと、微細孔構造を有する有機ポリマー層とからなり、前記有機ポリマー層は、前記多孔性基材シートの表面、裏面及び孔内壁面からなる基材表面の少なくとも一部に形成されており、前記有機ポリマー層を形成するポリマーは、100℃以上120℃以下の温度範囲において、前記電解液のうち、少なくとも前記多孔性基材シートの孔内に存在する電解液が前記有機ポリマー層を形成するポリマーを含んでゲル化することを特徴とする電池用セパレータ。

【請求項3】 前記多孔性基材シートは、少なくとも135℃未満の温度において融点を有さないものであることを特徴とする請求項1または2に記載の電池用セパレータ。

【請求項4】 前記多孔性基材シートは、厚さ25μm以下であり、かつ、開孔率40%以上の微多孔膜であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の電池用セパレータ。

【請求項5】 前記有機ポリマー層は、ポリフッ化ビニリデン又はポリアクリロニトリルを原料として含むことを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の電池用セパレータ。

【請求項6】 請求項1～5のいずれかに記載の電池用セパレータを用いた電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は電池用セパレータおよびそれを用いた電池に関するもので、さらに詳しくは、電池用セパレータに用いる材料の改良に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 近年、携帯電話、PHS、小型パーソナルコンピュータなどの携帯機器類は、エレクトロニクス技術の進展に伴って小型化、軽量化が著しく、これらの機器類に用いられる電源としての電池においても小型化、軽量化が求められるようになってきている。

【0003】 このような用途に期待できる電池のひとつとしてリチウム電池があるが、既に実用化されているリ

チウム一次電池に加えて、リチウム二次電池の実用化、高容量化、長寿命化が求められている。特に、従来のリチウムイオン二次電池はいずれも円筒形あるいは角形が中心であるのに対し、薄形状のリチウムイオン二次電池やリチウムポリマー二次電池の実用化に向け、各種の研究開発がなされている。

【0004】 円筒形あるいは角形リチウム二次電池の場合、正極、負極およびセパレータからなる極群を円筒形あるいは角形の金属製電槽に挿入した後、液体状の非水電解質を注液するという工程を経て作製される。これに対し、薄形状のリチウムポリマー二次電池においては、正極と負極をゲル状の電解質を介して対向させた後、金属樹脂複合材でパッキングする方法で作製され、製造上の利点がある。しかし、このようなリチウムポリマー二次電池は、円筒形あるいは角形リチウム二次電池に比較して、高率充放電性能や低温性能が悪いという欠点があった。

【0005】 この原因として、以下のような要因が挙げられる。すなわち、円筒形あるいは角形電池の場合、液体状の非水電解質を注液するため、電極およびセパレータ中のリチウムイオン伝導度は、一般に電池作動に必要なレベルと言われる $1 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ オーダーを確保することが容易である。これに対し、リチウムポリマー二次電池の場合、電解質が固体状のため、電解質作製時には一般に注液工程を必要としないが、リチウムイオン伝導度が液系に比較して低くならざるを得ず、一般に $1 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ オーダーを確保することは困難であった。そのため、充放電性能が劣るという欠点があった。

【0006】 そこで、円筒形あるいは角形リチウム二次電池の利点とリチウムポリマー二次電池の利点を兼ね備えた、液体状の非水電解質を用い金属樹脂複合材でパッキングした薄形状のリチウムイオン二次電池も、各種の研究開発がなされ、近年ほぼ実用化に至っている。

【0007】 また、リチウムイオン二次電池およびゲル状のポリマー電解質を用いたリチウムポリマー二次電池は、有機溶媒を電解質に用いているが、これらの有機溶媒は一般に揮発しやすく、引火性も高いため、可燃性物質に分類されるものである。従って、過充電、過放電やショートなどのアブユース時や高温環境下における安全性に問題点があった。

【0008】 そこで、高温環境下での安全性を確保するため、微多孔膜からなるセパレータに、温度ヒューズ機能を兼備させることが提案されている。すなわち、正常な使用状態においては、正極と負極の間に存在して両極のショートを防止すると共に、その微多孔構造により両極間の抵抗を低く抑えて電池性能を維持するが、何らかの異常発生により電池の内部温度が上昇した場合には、セパレータを構成する材料が溶融することで、所定の温度で膜の微多孔を塞いで無孔化（熱閉塞）し、抵抗を増大させて電池反応を遮断し、さらなる温度上昇を防止し

て安全性を確保しようとするものである。この熱閉塞による電池反応の遮断機能は、セパレータのシャットダウン特性と呼ばれており、リチウムイオン電池用セパレータに求められる重要な機能の一つとなっている。

【0009】さらに、安全性確保の観点から、増大した抵抗は適当な温度まで、適当な時間維持されることが必要である。熱閉塞が完全に起こった場合は、セパレータが絶縁体になるため、理想的には電流は瞬時に0まで低下することになるが、実際には、シャットダウン開始温度に達した後も電池の内部温度はさらに上昇することが多い。従って、シャットダウン開始温度を超えて、さらに温度が上昇した場合でも、微多孔膜が収縮や破損することなく一定の膜面積を維持し続ける性質（形状保持力）も重要となる。また、微多孔膜の形状保持力が喪失する温度（耐熱温度）に影響を与える重要なパラメータとしては、セパレータを構成する材料の融点、厚さ、開孔率などが挙げられる。反面、形状保持力に劣る微多孔膜をセパレータとして用いると、シャットダウン開始温度を超えて電池の内部温度が上昇した場合に微多孔膜が収縮又は破損し、正負極が直接接触して内部短絡を引き起こし、熱暴走するなど非常に危険な状態を引き起こし、重大な結果を招く虞がある。

【0010】従って、リチウム二次電池では、シャットダウン特性と形状保持力を兼備させるため、従来のポリエチレンやポリプロピレンなどの単一の樹脂からなる微多孔膜に代わって、近年は、融点の異なる樹脂を組み合わせる用いることが提案されている。また、リチウムポリマー二次電池では、ゲル状の電解質自身にシャットダウン特性を持たせることが提案されている。

【0011】例えば、特公平4-38101号公報には、少なくとも1枚の約80℃乃至150℃の温度において実質的に無孔化する微細孔性第1種シートと、少なくとも1枚の第1種シートが無孔化する温度よりも少なくとも約10℃高い温度において形状保持力を有する第2種シート、の少なくとも2層を有する電池用セパレータが提案されている。

【0012】しかし、このような微多孔膜を用いた電池用セパレータは、例えばポリエチレンとポリプロピレンの組み合わせであり、ポリエチレンとポリプロピレンの融点の間でしかシャットダウン特性と形状保持力を兼備させることができないという問題点があった。即ち、シャットダウン特性が現れる温度が135℃と比較的高温であるため、電池温度の上昇が135℃付近まで継続した場合には、電池温度が該シャットダウン温度を超えてさらに加速度的に上昇しやすく、形状保持力が破壊される温度を突破してしまい、重篤な結果を招く虞があった。これを避けるためには、シャットダウン温度を135℃未満の温度、好ましくは100～120℃付近とすることが望まれるが、実質的に100～120℃の温度範囲に融点を有する微多孔膜を入手することが困難であ

り、前記重大な結果を招く虞を避け得る安全性の高い電池とするための障害となっていた。

【0013】また、特開平11-86910号公報には、100℃以上190℃以下の温度範囲で孔が閉塞する、非水電解液により膨潤又は／及び湿潤する多孔性の高分子電解質を用いた非水電解質電池が提案されている。

【0014】しかし、このような高分子電解質を用いた非水電解質電池は、高分子と電解液中の有機溶媒あるいはリチウム塩が反応して、高分子膜の孔が閉塞し、その後、電極群全体で固化し、正負極間の短絡を防止するとされているが、高分子膜の孔が閉塞した後、固化するまでの間は、高分子膜が熔融状態にあるため、前記した重要なパラメータである形状保持力に劣るという問題点があった。

【0015】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記問題点を鑑みてなされたものであり、電池温度が異常に上昇した場合に速やかにかつ効果的に電池を失活させ、温度上昇がさらに継続した場合でも、セパレータの形状破壊を起こしにくいセパレータを用いた電池を提供することを目的とする。

【0016】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するため、本発明は、請求項1に記載したように、正極、負極、電解液及びセパレータからなる電池に用いる多孔性の電池用セパレータであって、前記セパレータは、多孔性基材シートと、微細孔構造を有する有機ポリマー層とからなり、前記有機ポリマー層は、前記多孔性基材シートの表面、裏面及び孔内壁面からなる基材表面の少なくとも一部に形成されており、前記有機ポリマー層を形成するポリマーは、100℃以上120℃以下の温度範囲に、前記電解液に対して溶解を開始する溶解開始点を有することを特徴とする電池用セパレータである。

【0017】このような構成によれば、電池用セパレータを構成する多孔性基材によって、機械的強度や高温や温度変化の繰り返しに対する耐久性に優れ、ハンドリングが容易な電池用セパレータを得ることが可能となり、有機ポリマー層が、微細孔構造を有し、前記多孔性基材シートの表面、裏面及び孔内壁面からなる基材表面の少なくとも一部に形成されていることによって、このような構成の電池用セパレータを電池に適用すれば、電解液との親和性が高く保たれるため、高いイオン伝導度を確保し、且つリチウムイオンのスムーズな移動を実現し、電解液保持性に優れるセパレータとして機能する。ここで、前記微細孔構造を有する有機ポリマー層は前記多孔性基材の孔に充填されていてもよいが、前記多孔性基材シートの表面、裏面及び孔内壁面からなる基材表面上にごく薄く形成されており、多孔性基材の孔の分布状態がそのまま維持されている状態とすれば、十分に低抵抗の

セパレータとすることができるので、好ましく、このような状態であっても、このとき、多孔性基材の孔径を適当なものとする事で、十分な電解液保持能力を付与することができる。

【0018】さらに、有機ポリマー層を形成するポリマーが、100℃以上120℃以下の温度範囲に、前記電解液に対して溶解を開始する溶解開始点を有することにより、電池温度が前記溶解開始点に到達した時、有機ポリマー層が電解液に溶解して、電解液の抵抗を急激に上昇させるため、従来に比べ比較的低い適切な温度でシャットダウン特性を発現させることができる。このため、従来電池にみられたような、前記した電池温度の加速度的な上昇を極めて効率的に避けることができる。即ち、従来技術のように溶融により無孔化する微多孔膜を用いるのではなく、有機ポリマー層の電解液への溶解により、セパレータに含浸された電解質の抵抗値を上昇させ、実質的にシャットダウン機能を発現させることを特徴としている。

【0019】また、本発明は、請求項2に記載したように、正極、負極、電解液及びセパレータからなる電池に用いる多孔性の電池用セパレータであって、前記セパレータは、多孔性基材シートと、微細孔構造を有する有機ポリマー層とからなり、前記有機ポリマー層は、前記多孔性基材シートの表面、裏面及び孔内壁面からなる基材表面の少なくとも一部に形成されており、前記有機ポリマー層を形成するポリマーは、100℃以上120℃以下の温度範囲において、前記電解液のうち、少なくとも前記多孔性基材シートの孔内に存在する電解液が前記有機ポリマー層を形成するポリマーを含んでゲル化することを特徴とする電池用セパレータである。

【0020】このような構成の電池用セパレータを電池に適用した場合の作用効果は請求項1に記載された発明によるものと同種のものであり、前記シャットダウン特性をより効果的に発現させることができる。

【0021】また、本発明は、請求項3に記載したように、前記多孔性基材シートは、少なくとも135℃未満の温度において融点を有さないものであることを特徴としている。

【0022】ここで、「少なくとも135℃未満の温度において融点を有さない」とは、いかなる温度にも融点を有さないか、又は、135℃以上の温度において融点を有することをいう。

【0023】このような構成の電池用セパレータを電池に適用すれば、従来に比べ比較的低い適切な温度でシャットダウン特性が発現することに加え、セパレータの形状が少なくとも135℃まで保持されるため、シャットダウン特性発現温度と形状破壊温度との差が拡大したことにより、前記したような、熱暴走等により電池温度がセパレータの前記形状破壊温度を突破して重大な問題を引き起こす虞を大幅に低減できる。

【0024】また、本発明は、請求項4に記載したように、前記多孔性基材シートは、厚さ25μm以下であり、かつ、開孔率40%以上の微多孔膜であることを特徴としている。

【0025】このような構成の電池用セパレータを電池に適用すれば、開孔率や空孔径の大きい多孔性基材を用いることにより、より高いイオン伝導度を確保し、且つイオンのスムーズな移動を実現できるため、上記作用をより効果的に得ることができる。

【0026】また、本発明は、請求項5に記載したように、前記有機ポリマー層は、ポリフッ化ビニリデン又はポリアクリロニトリルを原料として含むことを特徴としている。

【0027】このような構成によれば、上記した優れた機能を持ったセパレータを安価な材料で実現させることができる。

【0028】また、本発明は、請求項6に記載したように、前記電池用セパレータを用いた電池である。

【0029】本発明の応用として、135℃未満で溶解または溶融することがない多孔性基材と、100～120℃で電解液に溶解または電解液をゲル化する有機ポリマー層に加え、120～140℃付近で溶融して孔を塞ぐ微孔膜を併せてセパレータを構成しても良い。セパレータをこのような構成とすることにより、抵抗上昇段階を2段階とすることができるので、より安全性の高い電池を提供することができる。

【0030】

【発明の実施の形態】以下に、本発明をリチウム電池に適用した例によって詳細に説明するが、本発明はこれらの記述により限定されるものではない。

【0031】本発明の電池用セパレータに使用することができる多孔性基材としては、一般に液系の各種電池用セパレータとして使用される微多孔膜や不織布、織布などが挙げられる。多孔性基材の材質は、溶媒や電解液に対して化学的に安定であり、且つ電気化学的に安定であるものが使用できる。例えば、ポリエチレンやポリプロピレンなどのポリオレフィン系を主原料とするものや、ポリエチレンテレフタレートやポリブチレンテレフタレートなどのポリエステル系を主原料とするものなどが挙げられる。

【0032】このうち、シャットダウン開始後、適切な温度まで形状保持させるためには、多孔性基材を形成する樹脂の融点が、135℃以上であることが必要であり、特に、135～180℃であることが望ましい。具体的にはポリオレフィン、特にポリエチレンやポリプロピレンを主原料とするものが適している。ここで、ポリエチレンとしては、高密度、中密度、低密度の各種直鎖ポリエチレン、分枝ポリエチレンなど何れのポリエチレンも使用できる。

【0033】このとき、多孔性基材は、厚さ25μm以

下であり、かつ、開孔率40%以上の微多孔膜であることが望ましく、さらに言えば、厚さ5~15 μ m、開孔率45~80%であることが望ましい。多孔性基材の厚さが25 μ m以上、あるいは、開孔率40%未満では、本来電気絶縁性である多孔性基材の電気抵抗が大きく、このような電池用セパレータを用いた電池では、各種電池性能を良好に保つことが困難となり、好ましくない。このことから、厚さ25 μ m以下、かつ、開孔率40%以上であり、さらに好ましくは、厚さ15 μ m以下、あるいは、開孔率45%以上である多孔性基材、特に微多孔膜を用いることにより、多孔性基材の電気抵抗が十分に低いため、本発明の電池用セパレータの作用が効果的に得られる。しかし、厚さ5 μ m以下、あるいは、開孔率80%以上の多孔性基材を用いた場合には、機械的強度に劣ったり、ハンドリングが困難となる。さらに、このような電池用セパレータを用いた電池では、電極間の微小短絡が発生しやすくなるだけでなく、融点を超えて電池の内部温度が上昇した場合に、微多孔膜が収縮や破損し、正負極が直接接触して内部短絡を引き起こし、熱暴走する可能性が高くなり、好ましくない。

【0034】本発明の電池用セパレータに使用することができる有機ポリマー層は、電池の通常の使用温度では電解液に溶解せず、100~120℃まで昇温されると電解液に対する溶解性が現れるものである必要がある。さらに、有機ポリマー層は、電解液に対する親和性が高いものであれば好ましい。有機ポリマー層と電解液との親和性が高いものであるためには、該有機ポリマーの少なくとも表面が電解液に膨潤する性質を有していることがさらに好ましい。

【0035】該親和性をさらに高いものとするためには、該有機ポリマーの形態は微細孔構造を有するものであることが好ましい。

【0036】該有機ポリマーの材料としては、電池内温度の上昇に伴って、有機ポリマー層を形成するポリマーが電解液に溶解し電解液の抵抗を急激に上昇させることで、本発明電池用セパレータとしてのシャットダウン特性を発現させるものであり、その溶解開始点が100~120℃であり、好ましくは110~120℃であるものが好適に選択される。さらに、溶解したポリマーが電解液をゲル化させるものであることがより好ましい。具体的には各種物理架橋ポリマー、特にポリフッ化ビニリデンやポリアクリロニトリルを主原料とするものが好ましい。

【0037】有機ポリマー層を形成する際、該有機ポリマー骨格の緻密化や結晶化を防止し、微細孔構造をより効果的に形成するために、無機フィラーを添加してもよい。無機フィラーとしては、多孔性基材同様、化学的、電気化学的に安定であり、かつ、有機ポリマー骨格と共にマトリックスを形成する微粒子状金属化合物が使用できる。例えば、酸化ケイ素、酸化チタン、酸化アルミニ

ウム、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、酸化亜鉛、酸化鉄などの金属酸化物、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウムなどの金属炭酸塩などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。これらは単独で用いてもよく、2種以上混合して用いてもよい。

【0038】本発明電池に用いる電解液としては、例えば非水電解質電池であれば、前記電解液を構成する溶媒として、リチウム電池に一般に使用される化学的に安定であるものが使用できる。例えば、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、 γ -ブチロラクトン、プロピオラクトン、バレロラクトン、テトラヒドロフラン、ジメトキシエタン、ジエトキシエタン、メトキシエトキシエタンなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。これらは単独で用いてもよく、2種以上混合して用いてもよい。このとき、電解液を構成する電解質塩としては、リチウム電池に一般に使用される広電位領域において安定であるリチウム塩が使用できる。例えば、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiClO_4 、 LiSO_3CF_3 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)(\text{SO}_2\text{C}_4\text{F}_9)$ などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。これらは単独で用いてもよく、2種以上混合して用いてもよい。

【0039】

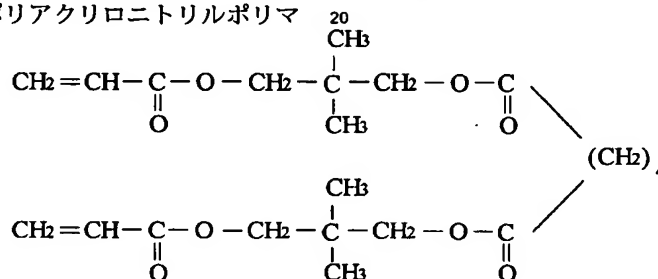
【実施例】以下に、本発明について、実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの記述により限定されるものではない。

【0040】（実施例1）本発明電池用セパレータa
ポリフッ化ビニリデン粉末3g及びN-メチル-2-ピロリドン22gを混合し、完全に溶解させた。この溶液をポリエチレン製微多孔膜（厚さ16 μ m、開孔率45%）表面に塗布し、水中に浸漬させた。この過程で、N-メチル-2-ピロリドンが水と置換することによってポリフッ化ビニリデンからなる微細孔構造が形成される。次に水分を乾燥させ、膜厚20 μ mの本発明電池用セパレータaを得た。この本発明電池用セパレータaの表面および断面を走査型電子顕微鏡にて観察したところ、平均孔径約0.5 μ mの微細孔構造が形成されたポリフッ化ビニリデンポリマーのみからなる層が微多孔膜表面に平均厚さ2.5 μ mずつ形成されており、かつ、微多孔膜の孔内には、平均孔径約0.8 μ mの微細孔構造が形成されたポリフッ化ビニリデンポリマーのみからなる層がごく薄く形成されていることが確認された。

【0041】（実施例2）本発明電池用セパレータb
ポリフッ化ビニリデン粉末3g、酸化ケイ素1g及びN-メチル-2-ピロリドン22gを混合し、完全に溶解させた。この溶液をポリエチレン製微多孔膜（厚さ16 μ m、開孔率45%）表面に塗布し、水中に浸漬させた後、乾燥させ、膜厚20 μ mの本発明電池用セパレータ

bを得た。この本発明電池用セパレータaの表面および断面を走査型電子顕微鏡にて観察したところ、平均孔径約0.7 μm の微細孔構造が形成されたポリフッ化ビニリデンポリマーのみからなる層が微多孔膜表面に平均厚さ2.5 μm ずつ形成されており、かつ、微多孔膜の孔内には、平均孔径約0.8 μm の微細孔構造が形成されたポリフッ化ビニリデンポリマーのみからなる層がごく薄く形成されていることが確認された。

【0042】（実施例3）本発明電池用セパレータc
ポリアクリロニトリル3g及びN-メチル-2-ピロリ
ドン2gを混合し、完全に溶解させた。この溶液をポリ
エチレン製微多孔膜（厚さ16μm、開孔率45%）表
面に塗布し、水中に浸漬させた後、乾燥させ、膜厚20
μmの本発明電池用セパレータcを得た。この本発明電
池用セパレータbの表面および断面を走査型電子顕微鏡
にて観察したところ、平均孔径約0.2μmの微細孔構
造が形成されたポリアクリロニトリルポリマーのみから
なる層が微多孔膜片面に平均厚さ4μm形成されてお
り、かつ、微多孔膜の孔内には、平均孔径約0.5μm
の微細孔構造が形成されたポリアクリロニトリルポリマ



(比較例 2) 比較電池用セパレータ e
ポリフッ化ビニリデン粉末 3 g 及び N-メチル-2-ピロリドン 22 g を混合し、完全に溶解させた。この溶液をポリエチレンテレフタレートフィルム上にキャストし、水中に浸漬させた後、水を乾燥させ、ポリエチレンテレフタレートフィルムを除去することにより、膜厚 20 μm の比較電池用セパレータ e を得た。この比較電池用セパレータ e の開孔率は 45 % であり、その表面および断面を走査型電子顕微鏡にて観察したところ、平均孔径約 0.5 μm の微細孔構造が形成されていることが確

一のみからなる層がごく薄く形成されていることが確認された。

【0043】（比較例1）比較電池用セパレータd
（化1）で示される構造を持つ2官能アクリレートモノ
マー3 g及びエタノール12 gを混合し、完全に溶解さ
せ、モノマー液を得た。前記モノマー液をポリプロピレ
ン製微多孔膜（厚さ16 μm 、開孔率45%）に含浸
し、電子線照射によりモノマーを重合させて有機ポリマ
ー骨格を形成させた後、エタノールを乾燥させ、膜厚20
 μm の比較電池用セパレータdを得た。この比較電池
用セパレータdの表面および断面を走査型電子顕微鏡に
て観察したところ、平均孔径約0.5 μm の微細孔構造
が形成された有機ポリマーのみからなる層が微多孔膜表
面に平均厚さ2.5 μm ずつ形成されており、かつ、微
多孔膜の孔内には、平均孔径約0.8 μm の微細孔構造
が形成された有機ポリマーのみからなる層がごく薄く形
成されていることが確認された。

【0044】

【化1】

認された。

【００４５】（比較例３）比較電池用セパレータｆ
ポリプロピレン／ポリエチレン／ポリプロピレン３層積
層微多孔膜（厚さ２５μm、開孔率３８％）を比較電池
用セパレータｆとした。

【0046】表1に、これら本発明電池用セパレータa～cおよび比較電池用セパレータd～fの、20℃におけるイオン伝導度をまとめて示す。

【0047】

【表 1】

セパレータ名	20℃イオン伝導度(S/cm)
本発明電池用セパレータ a	3.6×10^{-3}
本発明電池用セパレータ b	3.8×10^{-3}
本発明電池用セパレータ c	3.0×10^{-3}
比較電池用セパレータ d	3.0×10^{-3}
比較電池用セパレータ e	1.5×10^{-3}
比較電池用セパレータ f	2.8×10^{-3}

表1より、本発明電池用セパレータはいずれも、比較電池用セパレータに比較して、同程度または高いイオン伝導度が得られていることがわかる。

【0048】（実施例4）本発明電池A

本発明にかかるリチウム電池の断面図を図1に示す。

【0049】本発明におけるリチウム電池は、正極1、負極2、およびセパレータ3からなる極群4と、非水電解質と、金属樹脂複合フィルム5から構成されている。正極1は、正極合剤11が正極集電体12上に塗布されてなる。また、負極2は、負極合剤21が負極集電体22上に塗布されてなる。非水電解質は極群4に含浸されている。金属樹脂複合フィルム5は、極群4を覆い、その周囲が熱溶着により封止されている。

【0050】次に、上記構成の電池の製造方法を説明する。

【0051】正極1は次のようにして得た。まず、LiCoO₂と、導電剤であるアセチレンブラックを混合し、さらに結着剤としてポリフッ化ビニリデンのN-メチルー2-ピロリドン溶液を混合し、この混合物をアルミ箔からなる正極集電体12の片面に塗布した後、乾燥し、正極合剤11の厚みが0.1mmとなるようにプレスした。以上の工程により正極1を得た。

【0052】また、負極2は、次のようにして得た。まず、負極活物質であるグラファイトと、結着剤であるポリフッ化ビニリデンのN-メチルー2-ピロリドン溶液を混合し、この混合物を銅箔からなる負極集電体22の片面に塗布した後、乾燥し、負極合剤21厚みが0.1mmとなるようにプレスした。以上の工程により負極2を得た。

【0053】一方、セパレータ5には本発明電池用セパレータaを用いた。

【0054】極群4は、正極合剤11と負極合剤21とを対向させ、その間にセパレータ3を配し、正極1、セパレータ3、負極2の順に積層することにより、構成した。非水電解質は、γ-ブチロラクトンとエチレンカーボネートを体積比3：2の割合で混合した混合溶媒1リ

ットルに、1モルのLiBF₄を溶解させることにより得た。次に、非水電解質中に極群4を浸漬させることにより、極群4に非水電解質を含浸させ、た。さらに、金属樹脂複合フィルム5で極群4を覆い、その四方を熱溶着により封止した。

【0055】以上の製法により得られた電池を本発明電池Aとする。なお、本発明電池Aの設計容量は、10mAhである。

【0056】（実施例5）本発明電池B

セパレータ5に、本発明電池用セパレータbを用いた以外は、本発明電池Aと同一の原料および製法により、容量10mAhの電池を作製し、本発明電池Bとした。

【0057】（実施例6）本発明電池C

セパレータ5に、本発明電池用セパレータcを用いた以外は、本発明電池Aと同一の原料および製法により、容量10mAhの電池を作製し、本発明電池Cとした。

【0058】（比較例4）比較電池D

セパレータ5に、比較電池用セパレータdを用いた以外は、本発明電池Aと同一の原料および製法により、容量10mAhの電池を作製し、比較電池Dとした。

【0059】（比較例5）比較電池E

セパレータ5に、比較電池用セパレータeを用いた以外は、本発明電池Aと同一の原料および製法により、容量10mAhの電池を作製し、比較電池Eとした。

【0060】（比較例6）比較電池F

セパレータ5に、比較電池用セパレータfを用いた以外は、本発明電池Aと同一の原料および製法により、容量10mAhの電池を作製し、比較電池Fとした。

【0061】（電池性能試験）次に、これらの本発明電池A、B、Cおよび比較電池D、E、Fについて、放電レート特性を取得した。試験温度は20℃とした。充電は電流2mA、終止電圧4.2Vの定電流定電圧充電とし、放電は種々の電流値で定電流放電を行い、終止電圧は2.7Vとした。得られた放電容量の電池設計容量に対する比率を放電容量（％）とした。結果を図2に示す。

【0062】図2において、放電電流30mAにおける放電容量を比較すると、比較電池Dでは設計容量の45%前後、比較電池Eでは設計容量の55%前後、比較電池Fでは設計容量の60%前後の放電容量しか得られないのに対し、本発明電池Aでは設計容量の80%前後、本発明電池Bでは設計容量の85%前後、本発明電池Cでは設計容量の70%前後の放電容量が得られることがわかった。

(シャットダウン特性評価)さらに、これらの本発明電池A、B、Cおよび比較電池D、E、Fについて、シャ

ットダウン特性評価を実施した。オープン中に、電流2mA、終止電圧4.2Vの定電流定電圧充電をした電池を設置し、電池電圧及び内部抵抗を測定しながら1℃/分の速度で140℃まで昇温し、内部抵抗が急激に上昇する温度を測定し、シャットダウン開始温度とした。その後、オープンから電池を取り出して電池を解体し、取り出したセパレータの収縮、破膜の有無、閉塞の程度を観察した。結果を表2に示す。

【0063】

【表2】

電池名	シャットダウン開始温度	170℃90分放置後状況
本発明電池A	100℃	膜形状保持
本発明電池B	100℃	膜形状保持
本発明電池C	100℃	膜形状保持
比較電池 D	135℃	膜形状保持
比較電池 E	100℃	セパレータ破膜
比較電池 F	135℃	膜形状保持

表2より、比較電池D、Fは形状保持力は優れているが、シャットダウン開始温度がポリエチレンの融点である約135℃付近にあり、比較的高いことが分かった。また、比較電池Eはシャットダウン開始温度が比較的低かったが、形状保持力に欠けることが分かった。これに対し、本発明電池A、B、Cはシャットダウン開始温度が比較的低く、かつ、良好な形状保持力を示すことが分

【0064】以上の結果を総合すると、本発明電池用セパレータa、b、cおよびそれを用いた本発明電池A、B、Cは、比較電池用セパレータd、e、fおよびそれを用いた比較電池D、E、Fに比較して、良好な性能と安全性を兼備していると言える。

【0065】以上、リチウム電池を例に挙げて説明したが、本発明の電池用セパレータはリチウム電池に限定されるものではなく、ニッケル水素電池をはじめ水系電解液を用いる種々の電池系においても用いることができる。

【0066】

【発明の効果】本発明は上記の如く構成されているので、このような構成の電池用セパレータを電池に適用すれば、高いイオン伝導度を確保し、且つリチウムイオン

のスムーズな移動を実現し、電解液保持性に優れ、電池温度が前記溶解開始点に到達した時、有機ポリマー層が電解液に溶解して、電解液の抵抗を急激に上昇させ、または電解液がゲル化するため、従来に比べ比較的低い適切な温度でシャットダウン特性を発現させることができる。また、熱暴走等により電池温度が形状破壊温度を突破して重大な問題を引き起こす虞を大幅に低減できる。

【図面の簡単な説明】

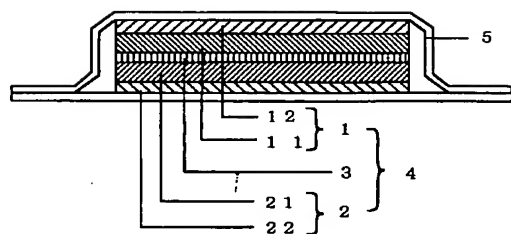
【図1】本発明のリチウム電池の断面図である。

【図2】本発明電池および比較電池の放電レート特性を示した図である。

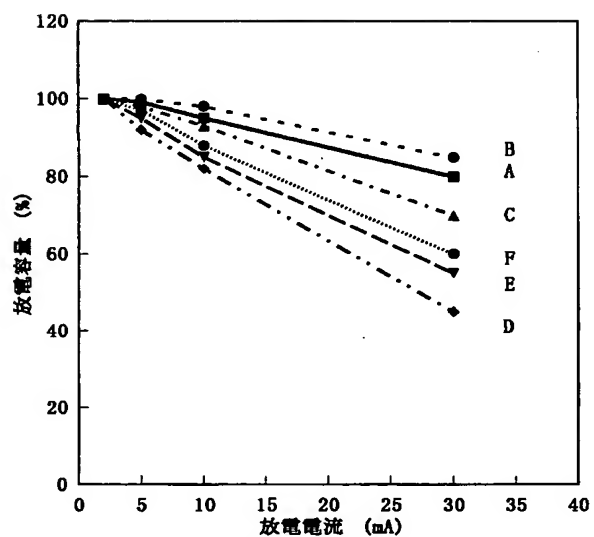
【符号の説明】

- 1 正極
- 11 正極合剤
- 12 正極集電体
- 2 負極
- 21 負極合剤
- 22 負極集電体
- 3 セパレータ
- 4 極群
- 5 金属樹脂複合フィルム

【図1】



【図2】



フロントページの続き

F ターム(参考) 5H021 CC04 EE02 EE04 EE06 EE10
 EE23 HH03 HH06
 5H029 AJ12 AK03 AL07 AM02 AM03
 AM04 AM05 AM07 BJ03 BJ27
 DJ04 DJ14 EJ12 HJ04 HJ14